

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-113784

(43)公開日 平成8年(1996)5月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C09K 19/54		Z 9279-4H		
G02F 1/13	500			
1/137	500			

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平6-277113

(22)出願日 平成6年(1994)10月17日

(71)出願人 000186913

昭和シェル石油株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72)発明者 岡部 伸宏

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内

(72)発明者 橋本 茂治

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内

(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 液晶特性改善剤

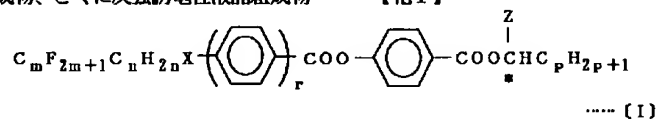
(57)【要約】

【目的】 ディスプレイに充分使用できるメモリーマージンに優れた液晶組成物、とくに反強誘電性液晶組成物

を作成するための新規な液晶特性改善剤の提供。

【構成】 下記一般式〔I〕

【化1】



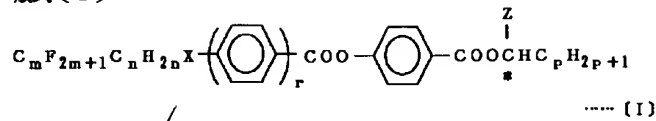
(式中、mは1～14の整数、nは0～13の整数、Xは単結合、O、COOおよびOCOよりなる群から選ばれた基、rは1または2、pは2～12の整数、ZはC

H<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>である)で示される化合物よりなることを特徴とする液晶特性改善剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

\*【化1】



(式中、mは1～14の整数、nは0～13の整数、Xは単結合、O、COOおよびOCOよりなる群から選ばれた基、rは1または2、pは2～12の整数、ZはCH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>である)で示される化合物よりなることを特徴とする液晶特性改善剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶特性改善剤に関する。とくに本発明は、反強誘電性液晶の特性を改善するのに適した液晶特性改善剤に関する。

【0002】

【従来技術】液晶表示素子は、1)低電圧作動性、2)低消費電力性、3)薄形表示、4)受光型などの優れた特徴を有するため、現在まで、TN方式、STN方式、ゲスト-ホスト(Gest-Host)方式などが開発され実用化されている。

【0003】しかし、現在広く利用されているネマチック液晶を用いたものは、応答速度が数msec～数十msecと遅い欠点があり、応用上種々の制約を受けている。

【0004】これらの問題を解決するため、STN方式や薄層トランジスタ方式などを用いたアクティブマトリックス方式などが開発されたが、STN型表示素子は、表示コントラストや視野角などの表示品位は優れたものとなったが、セルギャップやチルト角の制御に高い精度を必要とすることや応答がやや遅いことなどが問題となっている。薄膜トランジスタ方式は構造が複雑で製造時の歩留りが低く、結果的に高価につく。

【0005】このため、応答性のすぐれた新しい液晶表示方式の開発が要望されており、光学応答時間がμsecオーダーと極めて短い超高速デバイスが可能になる強誘電性液晶の開発が試みられていた。

【0006】強誘電性液晶は、1975年、Meyor等によりDOBAMBC(p-デシルオキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシナメート)が初めて合成された(Le Journal de Physique, 36巻1975, L-69)。さらに、1980年、ClarkとLagawallによりDOBAMBCのサブマイクロ秒の高速応答、メモリー特性など表示デバイス上の特性が報告されて以来、強誘電性液晶が大きな注目を集めるようになった[N. A. Clark, et al., Appl. Phys. Lett. 36, 899(1980)]。しかし、彼らの方式には、実用化に向けて多くの技術的課題があり、特に室温でデ※50

※イスプレーに要求される実用特性を満足する強誘電性液晶はほとんど無く、表示ディスプレイに不可欠な液晶分子の配列制御に有効かつ実用的な方法も確立されていなかった。

【0007】この報告以来、液晶材料/デバイス両面からの様々な試みがなされ、ツイスト二状態間のスイッチングを利用した表示デバイスが試作され、それを用いた高速電気光学装置も例えば特開昭56-107216号などで提案されているが、高いコントラストや適正なしきい値特性は得られていない。

【0008】このような視点から他のスイッチング方式についても探索され、過渡的な散乱方式が提案された。その後、1988年に本発明者らによる三安定状態を有する液晶の三状態スイッチング方式が報告された[A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki et al., Japan. J. of Appl. Phys., 27, (5), L729-L732(1988)]。

【0009】前記「三安定状態を有する」とは、第一の電極基板と所定の間隙を隔てて配置されている第二の電極基板との間に反強誘電性液晶が挟まれてなる液晶電気光学装置において、前記第一及び第二の電極基板に電界形成用の電圧が印加されるよう構成されており、図1Aで示される三角波として電圧を印加したとき、前記反強誘電性液晶が、無電界時に分子配向が第一の安定状態〔図3(a)〕になり、液晶電気光学装置の透過率が第一の安定状態(図1Dの㊶)を示し、かつ、電界印加時に一方の電界方向に対し分子配向が前記第一の安定状態とは異なる第二の安定状態〔図3(b)〕になり液晶電気光学装置の透過率が第二の安定状態(図1Dの㊷)を示し、さらに他方の電界方向に対し前記第一及び第二の安定状態とは異なる第三の分子配向安定状態〔図3(c)〕になり液晶電気光学装置の透過率が第三の安定状態(図1Dの㊸)を示すことを意味する。なお、この三安定状態を利用する液晶電気光学装置については、本出願人は特願昭63-70212号として出願し、特開平2-153322号として公開されている。

【0010】三安定状態を示す反強誘電性液晶の特徴をさらに詳しく説明する。クラーク/ラガウェル(Clark-Lagawall)により提案された表面安定化強誘電性液晶素子では、S\*C相において強誘電性液晶分子が図2(a)および(b)のように一方向に均一配向した2つの安定状態を持ち、印加電界の方向により、どちらか一方の状態に安定化され、電界を切ってもその

状態が保持される。

【0011】しかしながら実際には、強誘電性液晶分子の配向状態は、液晶分子のダイレクターが振れたツイスト二状態を示したり、層がくの字に折れ曲ったシエbron構造を示す。シエbron層構造では、スイッチング角が小さくなり低コントラストの原因になるなど、実用化へ向けて大きな障害になっている。一方、“反”強誘電性液晶は三安定状態を示すSmC\*A相では、上記液晶電気光学装置において、無電界時には、図3(a)に示すごとく隣り合う層毎に分子は逆方向に傾き反平行に配列し、液晶分子の双極子はお互に打ち消し合っている。したがって、液晶層全体として自発分極は打ち消されている。この分子配列を示す液晶相は、図1Dの②に対応している。

【0012】さらに、(+)又は(-)のしきい値より充分大きい電圧を印加すると、図3(b)および(c)に示すごとく液晶分子が同一方向に傾き、平行に配列する。この状態では、分子の双極子も同一方向に揃うため自発分極が発生し、強誘電相となる。

【0013】“反”強誘電性液晶のSmC\*A相においては、無電界時の“反”強誘電相と印加電界の極性による2つの強誘電相が安定になり、“反”強誘電相と2つの強誘電相間を直流的しきい値をもって三安定状態間をマイクロセカンドオーダーの高速スイッチングを行うものである。すなわち、印加電界の極性と大きさにより液晶の分子配列が変化して、液晶の光学軸を三状態に変化させることができ、このような液晶の三状態を一對の偏光板にはさみ込むことにより電気光学的表示装置として用いることができる。交流三角波の印加電圧に対して光透過率をプロットすると図4のようなダブル・ヒステリシスを示す。このダブル・ヒステリシスに、図4の(A)に示すようにバイアス電圧を印加して、さらにパルス電圧を重ねることによりメモリー効果を実現できる特徴を有する。

【0014】そして、“反”強誘電性液晶では、プラス側とマイナス側の両方のヒステリシスを交互に使い画像表示を行なうことができるため、自発分極に基づく内部電界の蓄積による画像の残像現象を防止することができる。さらに、電界印加により強誘電相は層がストレッチされ、ブックシエルフ構造となる。一方、第一安定状態の“反”強誘電相では類似ブックシエルフ構造となる。この電界印加による層構造スイッチングが液晶層に動的シエアーを与えるため駆動中に配向欠陥が改善され、良好な分子配向が実現できる。

【0015】以上のように、“反”強誘電性液晶は、  
1) 高速応答が可能で、2) 高いコントラストと広い視\*

\*野角および3) 良好な配向特性とメモリー効果を実現できる、非常に有用な液晶化合物と言える。

【0016】“反”強誘電性液晶の三安定状態を示す液晶相については、1) A. D. L. Chandani et al., Japan J. Appl. Phys., 28, L-1265 (1989) および2) H. Orihara et al., Japan J. Appl. Phys., 29, L-333 (1990) に報告されており、“反”強誘電的性質にちなみS\*C A相 (Anti ferroelectric Smectic C\* 相) と命名しているが本発明者らは、この液晶相が三安定状態間のスイッチングを行なうためS\*(3)相 (本明細書ではSmC\*A相と表示) と定義した。

【0017】三安定状態を示す“反”強誘電相SmC\*Aを相系列に有する液晶化合物は、本発明者の出願した特開平1-316367号、特開平1-316372号、特開平1-316339号、特開平2-28128号及び市橋等の特開平1-213390号公報があり、また三安定状態を利用した液晶電気光学装置としては本出願人は特開平2-40625号、特開平2-153322号、特開平2-173724号において新しい提案を行っている。

【0018】前述した表示装置に用いられる反強誘電性液晶に要求される材料特性は、主として 1) 動作温度範囲、2) 応答速度、3) ヒステリシス特性、4) 表示コントラスト等が挙げられる。3) のヒステリシス特性については、ヒステリシスの幅を示す目安としてメモリーマージンを定義している。このメモリーマージンが大きい方がディスプレイに適している。

【0019】現在、開発されている反強誘電性ディスプレイでは、TFTディスプレイの表示性能に比較して、高精細、高品位という点で表示品位が充分でなく、前記の重要な駆動特性の改善方法が強く求められている。そして、これらの性能を満たすには、単一化合物の反強誘電性液晶化合物では非常に困難であることがわかってきた。

【0020】

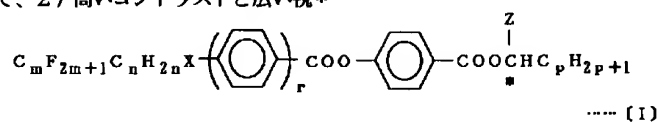
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ディスプレイに充分使用できるメモリーマージンに優れた液晶組成物、とくに反強誘電性液晶組成物を作成するための新規な液晶特性改善剤を提供する点にある。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式

〔I〕

〔化2〕



5

(式中、 $m$ は1～14の整数、 $n$ は0～13の整数、 $X$ は単結合、 $O$ 、 $COO$ および $OCO$ よりなる群から選ばれた基、 $r$ は1または2、 $p$ は2～12の整数、 $Z$ は $CH_3$ または $CF_3$ である)で示される化合物よりなることを特徴とする液晶特性改善剤に関する。

【0022】本発明の液晶特性改善剤は、液晶組成物、とくに反強誘電性液晶組成物に対して、通常0.1～40wt%、好ましくは1～20wt%を添加することにより、メモリーマージンを改善することができる。

【0023】本発明におけるメモリーマージンはつぎの10 ようにして測定した。ラビング処理したポリイミド配向膜を透明電極基板上に有するセル厚2.0 $\mu$ mの液晶セルに、実施例で得られた液晶化合物または液晶組成物を等方相において充填し、液晶薄膜セルを作製した。作製した液晶セルを0.1～1.0℃/min.の温度勾配で徐冷して析出させた。この液晶セルを2枚の偏光板を直交させた、光電子増倍管付き偏光顕微鏡に電圧0Vの状態ですべて暗視野となるように配置した。液晶が反強誘電相であるときに、セルに $\pm 40$ V、1Hzの三角波電圧を印加したときの光の相対透過率を、印加した電圧に対し20 てグラフ化すると図5のようになる。図に示すようにに\*

6

\* ラス電圧を印加したときと、マイナス電圧を印加したときとでは左右対称な二つのヒステリシスを有することが特徴である。図中に示すように、印加するプラス電圧(マイナス電圧)を大きくしていく(小さくしていく)過程で相対透過率が10%になる電圧を $V_1$ 、印加するプラス電圧(マイナス電圧)を大きくしていく(小さくしていく)過程で相対透過率が90%になる電圧を $V_2$ 、さらに、印加するプラス電圧(マイナス電圧)を大きくしていく(小さくしていく)過程で相対透過率が90%になる電圧を $V_3$ と定義することにする。また、ヒステリシスの幅をメモリーマージン $M_1$ とよび次式で定義する。

【数1】

$$VM_1 = \frac{V_1 - V_3}{V_2 - V_1}$$

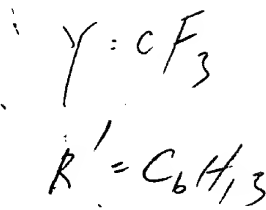
メモリーマージンの数値が大きい方がディスプレイには適している。

【0024】本発明の液晶特性改善剤の例をつぎに示す。

【表1】

No	m	n	X	r	Z	p
1	6	2	O	2	CF <sub>3</sub>	6
2	3	5	O	2	CF <sub>3</sub>	6
3	6	2	O	2	CH <sub>3</sub>	6
4	4	4	O	2	CH <sub>3</sub>	6
5	6	2	OCO	2	CF <sub>3</sub>	8
6	6	2	OCO	2	CH <sub>3</sub>	8
7	7	1	OCO	2	CF <sub>3</sub>	6
8	7	1	OCO	2	CH <sub>3</sub>	6
9	6	2	O	1	CF <sub>3</sub>	10
10	6	2	O	1	CH <sub>3</sub>	10
11	7	2	O	1	CF <sub>3</sub>	9
12	7	2	O	1	CH <sub>3</sub>	8
13	6	2	COO	1	CF <sub>3</sub>	8
14	6	2	COO	1	CH <sub>3</sub>	8
15	7	1	COO	1	CF <sub>3</sub>	6
16	7	1	COO	1	CH <sub>3</sub>	6
17	6	0	O	2	CF <sub>3</sub>	6
18	6	0	O	2	CH <sub>3</sub>	6
19	10	0	O	1	CF <sub>3</sub>	10
20	10	0	O	1	CH <sub>3</sub>	10

【表2】



12-9

R



n = 4

m = 4

-0

7

8

No	m	n	X	r	Z	p
21	6	2	O	2	CF <sub>3</sub>	4
22	6	2	O	2	CH <sub>3</sub>	4
23	6	2	O	2	CF <sub>3</sub>	5
24	6	2	O	2	CH <sub>3</sub>	5

【0025】

\* 下記に示す液晶化合物を各々下記に示す割合にて配合し

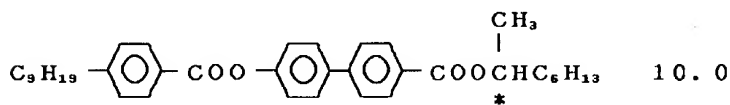
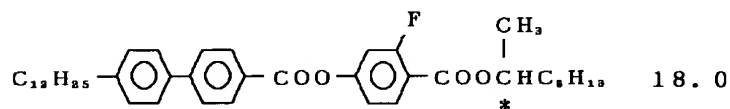
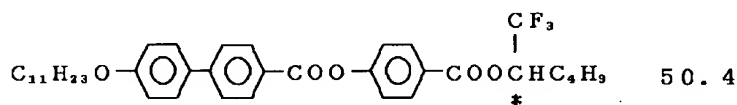
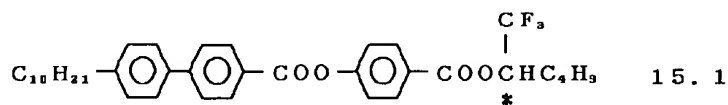
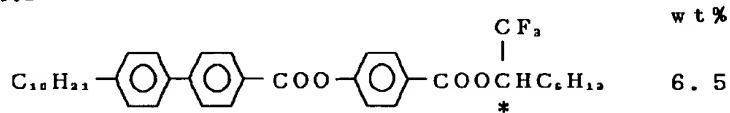
【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこ 10 て反強誘電性液晶組成物を作成した。

れにより限定されるものではない。

【化3】

【0026】比較例1

\*



これにより得られた反強誘電性液晶組成物のデータを表 ※【0027】実施例1

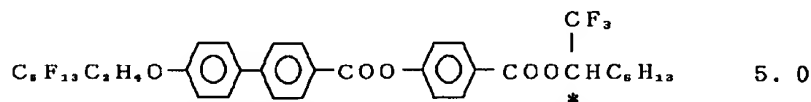
3に示す。

※ 【化4】

wt %

比較例1 の 反強誘電性液晶組成物

95.0



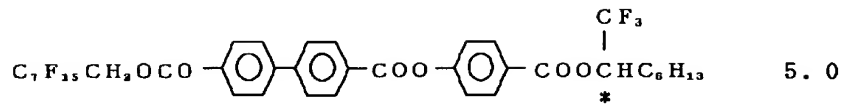
この両者をブレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデ ★【0028】実施例2

ータを表3に示す。

★ 【化5】

比較例1の反強誘電性液晶組成物

95.0



この両者をブレンドして得た反強誘電性液晶組成物のデータを表3に示す。

\* 0℃、40℃におけるメモリーマージンを表3に示す。

【表3】

【0029】前述の測定方法によって物性を測定した3\*10

		メモリーマージン
比較例1	温度 30℃	1.4
	40℃	1.9
実施例1	温度 30℃	2.5
	40℃	3.1
実施例2	温度 30℃	2.4
	40℃	2.7

【0030】

【効果】本発明の液晶特性改善剤の使用により、液晶組成物、とくに反強誘電性液晶組成物のメモリーマージンを大幅に向上することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】Aは印加される三角波を、Bは市販のネマチック液晶の、Cは二状態液晶の、Dは三安定状態液晶の、それぞれの光学応答特性を示す。

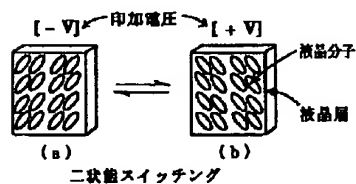
【図2】クラーク/ラガウェルにより提案された強誘電性液晶分子の二つの安定した配向状態を示す。

※【図3】Aは、本発明の“反”強誘電性液晶分子の三つの安定した配向状態を示す。Bは、Aの各(a)、(b)、(c)に対応した三状態スイッチングと液晶分子配列の変化を示す。

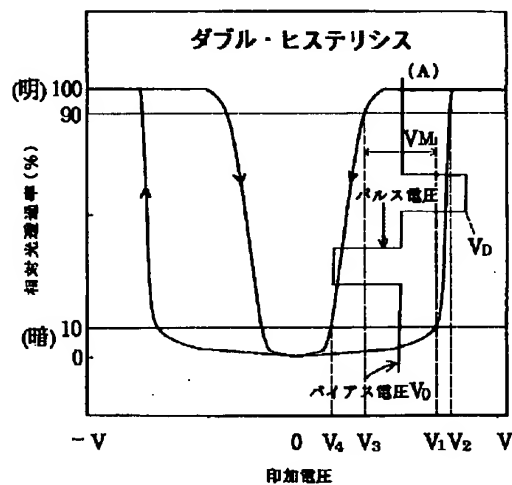
【図4】“反”強誘電性液晶分子が印加電圧に対してダブルヒステリシスを描いて光透過率が変化することを示す印加電圧—光透過率特性図である。

30 【図5】三角波印加電圧に対する相対透過率のヒステリシス曲線のモデルを示す。

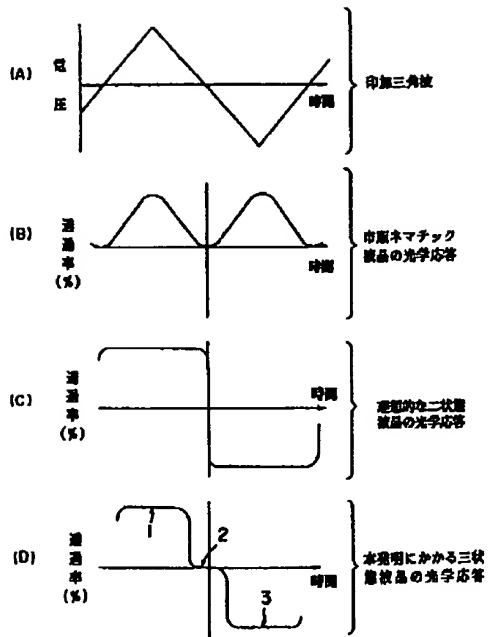
【図2】



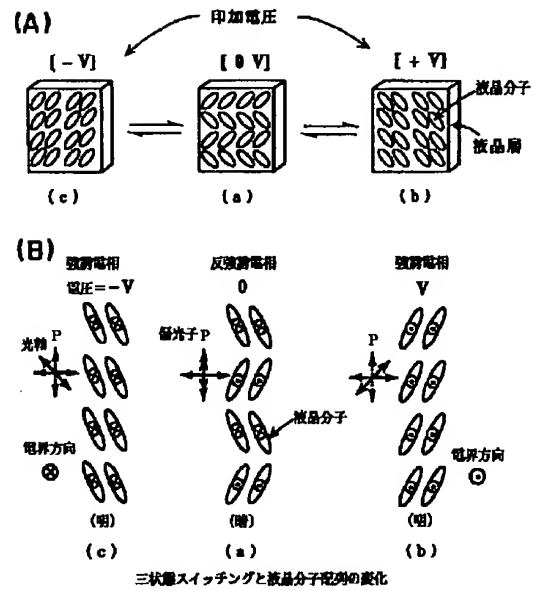
【図4】



【図1】



【図3】



【図5】

